

FOR A COPY OF THE DERWENT WORLD PATENTS INDEX STN USER GUIDE,
PLEASE VISIT:
http://www.stn-international.com/stn_guide.html

FOR DETAILS OF THE PATENTS COVERED IN CURRENT UPDATES, SEE
<http://scientific.thomsonreuters.com/support/patents/coverage/latestupdates/>

EXPLORE DERWENT WORLD PATENTS INDEX IN STN ANAVIST, VERSION 2.0:
http://www.stn-international.com/DWFIAnaVist2_0608.html

>>> HELP for European Patent Classifications see HELP ECLA, HELP ICO <<<

LI 1 JP58042697/PN

=> d bib abs

LI ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2009 THOMSON REUTERS on STN
Full Text
AN 1983-38181K [16] WPIDS
CR 1995-167483
DNC C1983-037338 [21]
TI Reforming fat and oil rich in 2-oleo:di:palmitin into vegetable butter -
e.g. cacao butter, by subjecting to selective randomisation using stearic
acid in presence of unsatd. glyceride(s)
DC D13
PA (FUKO-C) FUJI OIL CO LTD
CYC 1
PIA JP 58042697 A 19830312 (198316)* JA 5
JP 03057758 B 19910903 (199139) JA
ADT JP 58042697 A JP 1981-141355 19810907; JP 03057758 B JP 1981-141355
19810907
PRAI JP 1981-141355 19810907
AN 1983-38181K [16] WPIDS
CR 1995-167483
AB JP 58042697 A UPAB: 20050421
Process comprises subjecting fat and oil (I) rich in 2-oleodipalmitin to
selective randomisation of linked fatty acids in the 1st and 2nd position
in the presence of fat and oil rich in tri-satn. or mono-stn. di-unsatn.
glycerides using stearic acid. The fractions rich in di-satn. mono-unsatn.
glycerides is then removed.
The wt. ratio of crude (I) to (I) rich in tri-satn. glycerides is pref.
more than 0.1. (I) in tri-satn. glycerides may be obtd. by extreme
hardening. Randomisation may be carried out in the presence of solvents,
and fractionation treatment without removal of solvent. (I) rich in
mono-satn. di-unsatn. glycerides may use oleic acid as main component of
linked unsatd. fatty acid.
Inexpensive fat and oil rich in 2-oleodipalmitin can be reformed into high
quality vegetable butter, e.g. cocoa butter.

=> log y

COST IN JAPANESE YEN

SINCE FILE	TOTAL
ENTRY	SESSION
1289	1317

FULL ESTIMATED COST

STN INTERNATIONAL LOGOFF AT 15:52:13 ON 04 NOV 2009

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭58-42697

⑤ Int. Cl.³
C 11 C 3/10
C 11 B 7/00

識別記号

庁内整理番号
6556-4H
6556-4H

③ 公開 昭和58年(1983)3月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

③ 油脂の改質方法

① 特 願 昭56-141355
② 出 願 昭56(1981)9月7日
③ 発 明 者 松尾高明
泉南市信達岡中973-34
④ 発 明 者 沢村紀夫
大阪府泉南郡熊取町五門28-10
⑤ 発 明 者 鷺信雄

泉佐野市鶴原4丁目6-22
⑥ 発 明 者 橋本征雄
岸和田市東が丘808-399*
⑦ 発 明 者 橋田度
大阪市旭区生江3丁目7-16
⑧ 出 願 人 不二製油株式会社
大阪市南区八幡町6番1
⑨ 代 理 人 弁理士 門脇清

明 細 書

1. 発明の名称 油脂の改質方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 2-オレオジパルミチンに含む油脂を、三飽和型または一飽和二飽和型グリセリドに含む結合飽和脂肪族の主成分がステアリン酸である油脂とともに、1,3位の結合脂肪族を選択的にランダム化し、その後二飽和一飽和型グリセリドに含む成分を分離することを特徴とする油脂の改質法。
- (2) 2-オレオジパルミチンに含む油脂に対する三飽和型グリセリドに含む油脂の重量割合が0.1以上である特許請求の範囲第(1)項記載の改質法。
- (3) 三飽和型グリセリドに含む油脂を極度硬化により得る特許請求の範囲第(1)項記載の改質法。
- (4) ランダム化処理を溶剤の存在下で行ない、脱溶剤することなく分離処理する特許請求の範囲第(1)項記載の改質法。
- (5) 一飽和二飽和型グリセリドに含む油脂の結合飽和脂肪族の主成分がオレイン酸である特

許請求の範囲第(1)項記載の改質法。

- (6) 2-オレオジパルミチンに含む油脂に対する一飽和二飽和型グリセリドに含む油脂の重量割合が0.2以上である特許請求の範囲第(1)項記載の改質法。
- (7) ランダム化処理を非加水蒸で行なう特許請求の範囲第(1)項記載の改質法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、2-オレオジパルミチンに含む油脂の改質方法に関するものである。

天然の油脂である油脂は、一般に混合トリグリセリドであって、組成や用途も多様であるが、二飽和一飽和型グリセリド(結合脂肪族の2つが飽和脂肪族であり1つが不飽和脂肪族であるグリセリド)以下「S.U」という、とりわけ、2位がオレイン酸で1及び3位がステアリン酸またはパルミチン酸であるグリセリドに含む一類の油脂、所謂硬化バターがある。

カカオバターは、この群に属する最も代表的な油脂であって、トリグリセリド中S.Uが $\frac{1}{4}$ 程度以

上を占め、POSt, SiOSt, POPの順に多く含む、独特の物性をもつ(P, O, Stはそれぞれトリグリセリドに結合するパルミチン酸残基、オレイン酸残基、及びステアリン酸残基を示し、例えばPOStは、2-オレオ-1,3-パルミトステアリンであることを示す)。カカオバターは、また、最も高価な油脂の代表的なものであり、所謂植物バターの中で最も高級とされる。この為、従来よりカカオバターの物性に類似する油脂の製造に多大の努力が払われてきたのである。

かかる努力の一つは、分別手段を用いる方向に向けられており、カカオバターよりは安価な油脂、多くの場合は安価な植物バターから、三飽和型トリグリセリド(以下「S₃」という)のような高融点の脂分を除去し、或いは、一飽和二飽和型トリグリセリド(以下「S₂」という)や三不飽和型トリグリセリドのような低融点の脂分を除去して、「S₂U」に富む脂分を得、これを利用しようとする技術が常態化している。この技術により高硬化化すると、かかる分別手段により得られた「SiO

-3-

St」に富む結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸である油脂とともに、1,3位の結合脂肪酸を選択的にランダム化し、その後S₂Uに富む脂分を分取することを骨子とする油脂の改質法である。以下この発明についてより詳細に説明する。

この発明において改質の対象はPOPに富む油脂であり、改質期はS₂またはS₂Uに富む結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸である油脂である。

これらの油脂は、いずれも、合成品、天然品及びその別または硬化品等の別を問わないが、天然の油脂から別または硬化により安価に入手できる。

POPに富む油脂は、パーム油、好適にはPOPを50重量%以上含むパーム油中融点脂分が使用できる。しかしパーム油中には、少量のPOP異性体、例えばPPOが含まれ、このような異性体が製品中に残存すると油脂の結晶性を阻害する為か、チョコレートに使用した時の耐熱性を阻害等、品質を阻害するが、これらが含まれていてもパーム油中融点脂分中60重量%以上POPが含まれておれば殆

-3-

ど問題がなく、また、後の分別工程で低融点側に除去でき何らの悪影響も与えないことを見出している。

S₂に富む脂分と「POP」に富む脂分を混合し、或いはさらに結合飽和の1,3位の結合脂肪酸をランダム化する手段が付加されるに至る。しかしながら、この技術は、「SiOSt」に富む脂分の油脂の採取が「POP」に富む脂分の油脂の場合に比べて高くつくために、コスト的な利点が少なかったり、さらに加工を加えることの利益を殆んどもたらさない懸念がある。これは、「SiOSt」系として依存し得る糖物の殆んどが野生種であって、農園で人に保護されて育生されるものではなく、希少価値があるとともに、天候等による生産量の変動が大きいからである。

本発明は、このような高価なSiOSt源に依存することなく、むしろ、従来、カカオバター代用脂製造の際には除去すべき脂分とされていたS₂やS₂Uに富む脂分を、改質期として利用し、安価なPOP系に依存してこれをカカオバター等高級な植物バターに匹敵する品質に改質しようとするものである。

すなわち、この発明はPOPに富む油脂を、S₂ま

-4-

んど問題がなく、また、後の分別工程で低融点側に除去でき何らの悪影響も与えないことを見出している。

S₃に富む油脂は、従来の油脂の所謂3段分別により除去される部分、ウィントラジナ比物質、硬化油(水素添加油)等を使用することができ、そのオリジンはC₁₆以下のものを多量に含まないものである限り殆んどの油脂が選択可能であり、例えば大豆油、低エルシン含量のナタネ油、豚脂、サフラワー等広範な油脂が用いられる。S₃に富む油脂は、2-オレオジパルミチンに富む油脂に対し、通常0.1重量倍以上、最速には0.2乃至3重量倍を用いる。0.1重量倍に満たない改質の結果が乏しく、あまり多すぎると分別効率が悪く、S₂Uの収量が低い。

S₃に富む油脂は、POPに富む油脂と同様、S₃の純度の高い程好ましいが、極度硬化によりこれを調整すると極めて容易に高純度化できる効果がある。硬化の程度は少くとも10以下のIV、好ましくは5以下のIVまで行なうのがよい。硬化(水素添

-6-

加)は従来からもハードバター製造に多用される手段であったが、高度硬化を利用して良好なハードバターを製造できた前例がなく、多用される非高度硬化の前例においても、トランス異性体の生成を抑えるのが困難で、カカオバターとの併用やテンパリング操作を出艦にする欠点があったが、この発明においてはこれらの難点が全くない。

S₂に含む油脂を改質剤として用いるとき、その融点の高さの為に、後述ランダム化処理に際して通常溶剤の使用を必要とするが、改質剤として遊離脂肪酸を用いる場合、改質剤として遊離脂肪酸や、モノアシル遊離体等を用いる場合のような、分別精製溶剤の処理を必要としない利点がある。

SU₂に含む油脂で結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸であるものは、ステアリン酸残基が1または3位にあり、2位に不飽和脂肪酸が結合しているのが通常である。結合不飽和脂肪酸がオレイン酸に富んでいると製品の収量改善に寄与できる。具体的に好ましい油脂としては、シア脂、サトウ脂、ヤシ油、ココナツ油等の油脂について、

-7-

分別装置で処理できる。第二に、遊離脂肪酸等が後の分画工程に含まれていると、S₃成分の除去精度を低下させる欠点があり、為に、後の分画工程前に予め除去しておく必要があり、このため、通常溶剤も除去しておくことになって、後の分画工程後の溶剤除去と二重の操作をしなければならぬが、この発明方法によれば、ランダム化処理後不要となった部分の改質剤を分画工程そのものによって除去するから、そのような難点がないのである。

上述のようなPOPに含む油脂は、改質剤とともに、1、3位の結合飽和脂肪酸を選択的にランダム化する。このランダム化処理は、1、3位特異性のあるリパーゼを作用させることにより行なえるが、この発明では、これを加水分解において行なうのが好ましい。ランダム化処理を行なう系に水が加えられておりその結果油脂中例えば0.2%以上含まれていると、ランダム化処理の間に加水分解が生じて、工業的には除去し難いジグリセリドの生成量が大きく、後の分画工程を極めてクリーニング

所謂2段分別により除去される低融点成分が例示される。SU₂を改質剤として用いるとき、POPに含む油脂に対する割合は、通常0.2重量倍以上、最適には、0.6乃至9重量倍の範囲が適宜される。0.2重量倍に満たないと改質の効果が乏しく、0.6〜9重量倍の範囲において最も良好な改質効果が得られる。

これらS₃に含む油脂とSU₂に含む油脂の結合飽和脂肪酸の主成分がステアリン酸であることが改質のため必要であるが、少量成分として炭素数20以上の脂肪酸、例えばアラキジン酸等が含まれていることを妨げるものではない。

なお、この発明において改質剤として、S₃型またはSU₂型グリセリドを用いる場合、遊離脂肪酸、モノアシル遊離体等を用いる場合よりも、いくつかの有利点がある。第一に、遊離脂肪酸等を用いるとき、最終的に除去される量は、油脂産業において通常装備されている程度の脱臭(蒸留)設備の処理量を越えるので、別の設備または改造設備の設備等が必要であるが、本発明によれば従来の

-8-

カーブで測定される性状がよくない等の難点があり、従って改質の目的を充分に果たすことが困難である。

1、3位特異性のあるリパーゼは、その特異性(1、3位の選択度)に多少の相違はあるものの、リゾブス属(リゾブス・ニベウス、リゾブス・ジャポニカス)、ムコール属(ムコール・ジバニカス、ムコール・グレマー)、アスペルギルス属(アスペルギルス・ニガー)等の微生物起源のもの他、パンチレアチックリパーゼ、米糠リパーゼ等があり、この中でも1、3位選択性のより高いものが好ましい。ランダム化処理の温度はリパーゼが活性を呈する温度であればどのような範囲でもよく、通常20〜75℃程度の温度範囲が採用される。該処理温度において、熔融状態にならない油脂が残存する場合には、上記酵素に對し不活性の溶媒、好ましくは、後の分画処理にも利用できる溶媒を使用して、油脂が液状を保つようにする。かかる処理時間は通常1〜72時間である。

上記ランダム化処理後、リパーゼを除去し、SU₂

-9-

-10-

に含む成分を分取して製品とするが、このような分取手段は当業者によく知られたものであり、ウィンタリングまたは溶剤分別、蒸餾分別等の手段が採用できる。ここに除去すべき成分は、改質剤として53に含む油脂を用いる場合はランダム化後の高融点部分、5U₂に含む油脂を用いる場合はランダム化後の低融点部分であるが、必要に応じて二段分別を施し高融点部分と低融点部分の両方を除去してもよい。

この発明により得た改質品は、もともとPOPに含む油脂のもつ観点、例えば、ハードバターとして大量に用いた場合のチョコレート耐熱性上の観点やテンパリング性についての観点、が改善されており、単独またはカカオバター等、場合によってはPOPに含む油脂そのものと併用して、良好なチョコレートを製造することができる品質となる。以下この発明を実施例で説明する。

-11-

ンパリング性及び耐熱性は良好で、原料油は明らかに改質されていた。

脂肪族	C14	C16	C16-18	C18	C18:1	C18:2	C20
組成%	0.5	4.05	0.2	24.0	32.5	1.5	0.7

		本例製品油脂	原料油脂	カカオバター
固体含有率	25℃	8.5.8	6.2.5	7.2.5
	30℃	5.3.4	— 2.6.9	5.7.5

実施例 2

バーム油中融点成分(IV30、トリグリセリド中POP含量75%)45部を、硬大豆油(IV05)とともにヘキサン400部中に溶解させ、実施例1と同様にランダム化処理をした。溶剤分別については10℃において高融点成分をカットする1段の分別を行ない、得られた油脂の収量は、ヘキサン除去後40部であった。

この油脂は、融点(軟化点)32.9℃、52U含量84.1%であり、固体含有率は、25℃において73.6、30℃において58.3とカカオバターの物性に

-12-

実施例 1

バーム油中融点成分(IV33、トリグリセリド中POP含量66%)60部を、硬大豆油(IV09)とともにヘキサン400部中に溶解させ、これに1,3位に選択性を示す酵素剤5部を加え、45℃で3日間攪拌を行なうことによりランダム化処理をしたのち酵素剤を分離した。該酵素剤は、市販リパーゼ(リゾプス・ニペウス社製;3000国際単位)20部を冷水80部に溶かし、セライト7.5部とよく混合した後、20℃で4日間かけて乾燥したものである。

ランダム化処理後、ヘキサンは分離することなく、常法による溶剤分別に供した。すなわち、10℃において高融点成分をカットし、-15℃において低融点成分をカットし、得られた高融点成分の収量は、ヘキサン除去後40部であった。

この油脂は、融点(軟化点)33.3℃、油脂中の52U88.2%で、脂肪族組成、及び25℃と30℃における固体含有率は下表の通りであった。また、この油脂を用いてチョコレートを製造したが、チ

-13-

極めて近く、脂肪族組成は下表の通りであった。

脂肪族	C14	C16	C16-18	C18	C18:1	C18:2	C20
組成%	0.5	4.06	0.2	24.0	32.5	1.5	0.7

実施例 3

バーム油中融点成分(IV34、トリグリセリド中POP含量64%)77部と、シア脂低融点成分(IV75、5U₂含量52%、結合剤和脂肪族中のステアリン酸含量84%、結合不飽和脂肪族中のオレイン酸含量87%)23部に、酵素剤10部(起源リゾプス・ジャポニカス)を加え40℃で7日間攪拌を行うことによりランダム化処理を行った。

酵素剤分離後の油脂に、ヘキサン500部を加え、常法により2段の分離処理を行って中融点部22部を得た。

この油脂は5U₂含量76.2%で、脂肪族組成は下表の通りであった。

脂肪族	C14	C16	C16-18	C18	C18:1	C18:2	C20
組成%	0.2	23.1	0.1	36.2	35.2	3.3	1.6

-14-

手 続 補 正 書 (6巻)

昭和 56 年 9 月 30 日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示 56-141355

昭和 56 年 9 月 7 日 提出の特許願 (A)

昭和 56 年 特許第 1 号

2. 発明の名称

ムレ 質 改良方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市南区八幡町 6 番 1

名 称 不二製油株式会社

代表者 西 村 欣太郎

4. 代 理 人

大阪市淀川区東三国 / 丁目 32 番 / 2 号 (〒532)

リビース新築第 606 号

(6294) 弁護士 門 脇

電話 06-395-2714

5. 補正により増加する発明の数

6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の段

補正明 58- 42637 (5)

7. 補正の内容

明細書を次の通り補正する。

(1) 第 12 頁第 3 行の「(IV0.9)」の次に「40 部」を加入する。

(2) 第 13 頁下から 9 行目の「(IV0.5)」の次に「55 部」を加入する。

(3) 第 14 頁最初の表 (実施例 2 に掲載の表) に

「0.5 | 40.6 | 0.2 | 24.0 | 32.5 | 1.5 | 0.7」

とあるを、

「0.5 | 31.6 | 0.5 | 32.5 | 31.8 | 1.4 | 0.6」

と訂正する。

